Université Mohammed V-Agdal
Faculté des Sciences
Département de Chimie
RABAT



Année Universitaire 2013-2014

Filières SMPC
Module : Chimie générale I
Elément 2 : Liaison chimique
Contrôle final (Durée 1 h 30 mn)

Exercice I

1°) En généralisant la méthode LCAO-MO aux éléments de la deuxième période, préciser le type de liaison que peut donner le recouvrement des orbitales atomiques O.A $2p_x+2p_{x'}$.

NB : l'axe zz' est pris comme axe intermoléculaire.

2°) Donner le schéma correspondant à la formation de l'orbitale moléculaire (O.M) liante provenant du recouvrement des O.A $2p_x$ et $2p_{x'}$

3°) Donner l'expression mathématique de cette orbitale moléculaire liante.

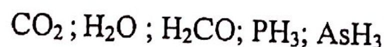
4°) Construire le diagramme énergétique des O.M de la molécule CN.

5°) En déduire les structures électroniques de CN et CN^- et préciser leurs propriétés magnétiques.

6°) Comparer la stabilité de CN et CN^-. Justifier votre réponse.

Exercice II

1°) A l'aide de la théorie de Gillespie, représenter la géométrie des molécules suivantes :



CO_2 ; H_2O ; H_2CO; PH_3; AsH_3

2°) Que peut on dire des moments dipolaires résultants de CO_2 et H_2O. Justifier votre réponse.

3°) Comparer les angles de liaison dans PH_3 et AsH_3. Justifier votre réponse.

4°) Préciser l'état d'hybridation de l'atome d'oxygène dans H_2O et donner son digramme énergétique des orbitales moléculaires.

Exercice III

On considère la molécule organique NC-CF=CF-CN.

1°) Préciser les états d'hybridation des atomes du carbone et de l'azote.

2°) représenter les formes géométriques possibles de cette molécule en précisant les valeurs des angles de liaison.

3°) Indiquer les liaisons σ , π et m (paire non liante) dans cette molécule.

4°) Parmi les formes géométriques possibles, préciser celle qui possède le moment dipolaire résultant nul. Justifier votre réponse.

On donne :

Elément	H	C	N	O	P	As
Z	1	6	7	8	15	33

Corrigé de l'évaluation 2 20.13-2014

Exercice I (7 pts)

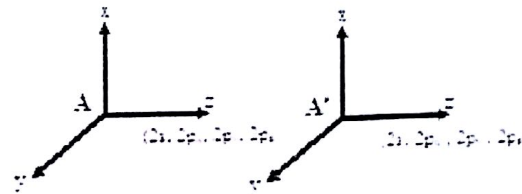
1°) Application de la théorie LCAO-MO

A € 2ème période, choix d'un trièdre

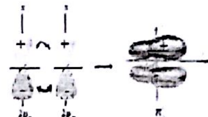
Les OA $2p_x//2p_x$ donc recouvrement latéral, on obtient

1 pt 2 O.M π_x^l et π_x^{*l}

0,5



1 pt 2°) Formation de l'OM π_x^l



1 pt 3°) $\pi_x^l = \frac{1}{\sqrt{2}}(2p_x + 2p_{x'})$ si on néglige l'intégral de recouvrement S

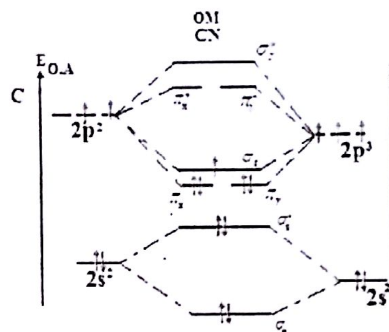
4°) Application : diagramme énergétique des OM de la molécule CN

C(Z=6) : $1s^2 2s^2 2p^2$

N(Z=6) : $1s^2 2s^2 2p^3$

Avec l'électronégativité $\chi_N > \chi_C$

2 pts 1,5



$\chi_N > \chi_C$

1 pt stable

5°) Structure électroniques

CN : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x^2 = \pi_y^2)(\sigma_z^l)^1$

CN⁻ : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x^2 = \pi_y^2)(\sigma_z^l)^2$

1pt = 2x 0.5

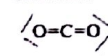
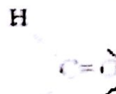
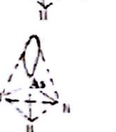
Propriétés magnétiques CN→S≠0 (présence d'un électron célibataire) → CN est paramagnétique

CN-→S=0 (pas d'électron célibataire) → CN est diamagnétique

1pt=2x0.5

Exercice II : (7.5 pts)

Géométrie moléculaire : théorie de Gillespie

Molécule	AX_nE_m	Géométrie	Schéma	
CO_2	n=2 et m=0 p=2 → AX_2	Linéaire		0.5 = 2x 0.25
H_2O	n=2 et m=2 p=4 → AX_2E_2	Edifice tétraédrique et la molécule est angulaire ou forme V		0.5= 2 x 0.25
H_2CO	n=3 et m=0 p=3 → AX_3	La molécule est triangulaire plane		0.5 = 2 x 0.25
PH_3	P : $3s^2 3p^3$ n=3 et m=1 p=4 → AX_3E_1	Edifice tétraédrique et la molécule est pyramidale		0.5= 2 x 0.25
AsH_3	As : $4s^2 4p^3$ n=3 et m=1 p=4 → AX_3E_1	Identique que PH_3		0.5 =2 x 0.25

6°) Stabilité de CN et CN⁻

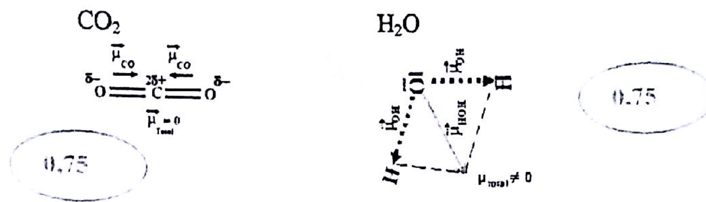
i(CN) = ½ (7 − 2) = 2,5

i(CN⁻) = ½ (8 − 2) = 3

i(CN⁻) > i(CN) ⇒ CN⁻ est + stable que CN

1

2°)



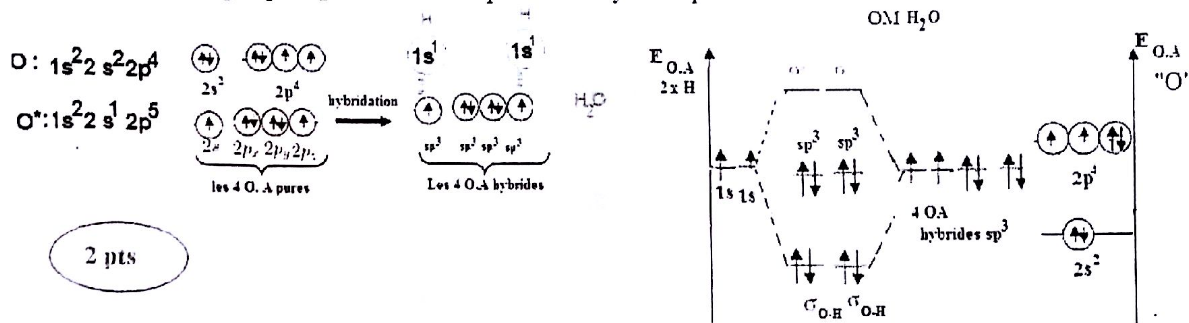
0.75

0.75

3°) PH_3 et AsH_3 ont même géométrie moléculaire mais l'électronégativité $\chi_P > \chi_{As}$. les paires électroniques liantes sont plus attirées vers P dans PH_3 que vers As dans AsH_3. par conséquent leur répulsion est forte et l'angle augmente.
$\alpha(\widehat{HPH}) > \alpha(\widehat{HAsH})$

1.5

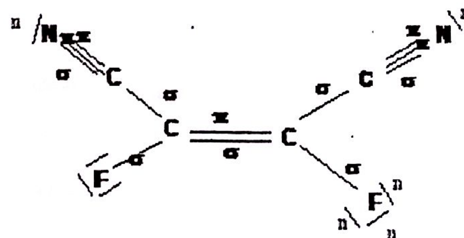
4°) Diagramme énergétique H_2O n=2 et m=2 p=4 → O : hybridé sp^3



2 pts

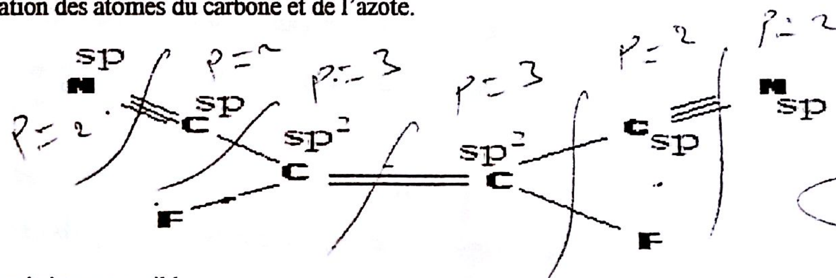
Exercice III (5.5 pts)
On considère la molécule organique NC=CF=CF-CN.

3) 1°) les liaisons σ , π et m (paire non liante) dans cette molécule.



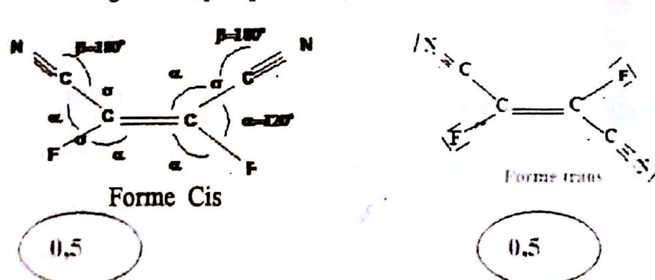
1.25pts= 0.25 x5

1) 2°) Etats d'hybridation des atomes du carbone et de l'azote.



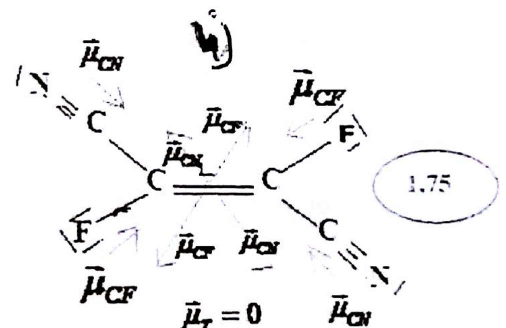
1.5 pts= 0.25 x6

2) 3°) les formes géométriques possibles,



0.5

0.5



1.75

EN : $\chi_F > \chi_N > \chi_C > \chi_H$ La molécule qui possède le moment dipolaire résultant nul est la forme trans

Université Mohammed V-Agdal
Faculté des Sciences
Département de Chimie
RABAT



Année Universitaire 2013-2014

Filières SMPC

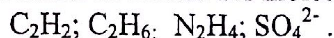
Module : Chimie générale I

Elément 2 : Liaison chimique

Rattrapage (Durée 1 h 30 mn)

Exercice I

1°) Donner brièvement la représentation de Lewis des molécules ou ion moléculaire suivants :



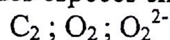
C_2H_2; C_2H_6; N_2H_4; SO_4^{2-} .

2°) Le phosphore (Z=15) donne avec le chlore (Z=17) deux composés de formule PCl_x et PCl_y
Déterminer x et y et préciser parmi ces molécules celle qui ne respecte pas la règle de l'Octet. Justifier votre réponse.

Données : H (Z=1) ; C(Z=6) ; N(Z= 7) ; O(Z=8) ; S(Z=16)

Exercice II

1°) Donner les structures électroniques des espèces chimiques suivantes :



C_2 ; O_2 ; O_2^{2-}

2°) Préciser les propriétés magnétiques de C_2.

3°) Comparer les longueurs de liaisons des espèces chimiques O_2 et O_2^{2-}. Justifier votre réponse.

Exercice III

On considère la molécule d'acide fluorhydrique HF dont les caractéristiques sont les suivantes : ℓ = 0,92 Å; μ_{HF}=1,83 D.

1°) Donner le diagramme énergétique des O.M de la molécule HF.

2°) Calculer le pourcentage du caractère ionique de la liaison dans HF et préciser la nature de la liaison dans HF. On donne F(Z=9).

Exercice IV

On considère les espèces chimiques suivantes : a) BeH_2 ; b) $CHCl_3$; c) $C_2O_2F_2$

1°) A l'aide de la théorie de Gillespie, préciser la géométrie des molécules (a) et (b).En déduire l'état d'hybridation du Be dans BeH_2.

2°) A l'aide de la théorie d'hybridation, expliquer par un schéma la formation des O.A hybrides du Be .

3°) A l'aide de la méthode LCAO-MO , expliquer par un schéma la formation de la molécule BeH_2.

4°) En considérant les O.A hybrides du Be comme une combinaison linéaire des O.A pures, donner les expressions mathématiques des O.A hybrides du Be utilisées pour former la molécule BeH_2.

5°) Donner le diagramme énergétique des O.M de BeH_2.

6°) Donner les formes géométriques possibles de la molécule **plane** $\mathbf{C_2O_2F_2}$ en précisant les angles de liaisons. Quelle est celle qui possède un moment dipolaire résultant nul. Justifier votre réponse.

On donne Be (Z=4)

Module : Chimie g^le
Elément 2 : Liaison chimique (Rattrapage)

(4,5 pts)

Ex I : 1°/ Représentation de Lewis : (1 pt × 4)

$H : 1s^1$

- C_2H_2 : $C : 2s^2 2p^2$: 4e- de valence

(1 pt) H—C≡C—H

- C_2H_6 (1 pt) ⟶ $H_3C—CH_3$

- N_2H_4 (1 pt) : $N : 2s^2 2p^3$ ⟶ $H_2\bar{N}—\bar{N}H_2$

- SO_4^{2-} (1 pt) : $S : 3s^2 3p^4$: S ∈ 3ème période

$O : 2s^2 2p^4$; $O^{\ominus} : 2s^2 2p^5$

2°/ $P : 3s^2 3p^3$

$Cl : 3s^2 3p^5$

(0,5 pt) P : à l'état fondamental peut former 3 liaisons avec 3 Cl pour donner PCl_3 ⇒ x = 3

$P \longrightarrow P^* \; 3s^1 3p^3 3d^1$: 5e- célibataires

(0,5 pt) P ∈ 3ème période, il peut former 5 liaisons avec 5 Cl ⟶ PCl_5 y = 5

(0,5 pt) P entouré de 10 e- ne respecte pas la règle de l'octet.

Ex II (4 pts) : 1°) Structures électroniques de C_2, O_2 et O_2^{2-} :

- $C : 2s^2 2p^2$ $Z_C < 7$: diagramme avec interaction s-p.

(1 pt)
- C_2 (8e- de valence) : $(\sigma_s^l)^2 (\sigma_s^*)^2 (\pi_x^l)^2 (\pi_y^l)^2$

- $O : 2s^2 2p^4$ $Z_O > 7$: diagramme énergétique des OM sans interaction 2s-2p.

(1 pt)
- O_2 : $(\sigma_s^l)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z^l)^2 (\pi_x^l)^2 \equiv (\pi_y^l)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$

- O_2^{2-} (1 pt) : $(\sigma_s^l)^2$ " " " $(\pi_x^*)^2 \equiv (\pi_y^*)^2$

(0,5 pt) 2°) C_2 : diamagnétique $Spin_T = 0$ absence d'e- célibataire (0,5 pt)

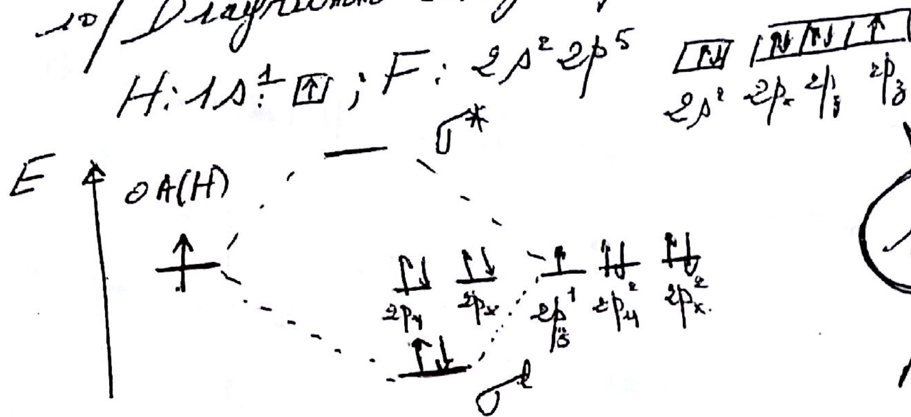
3°/ $N_{O_2} = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8-4) = 2$; $N_{O_2^{2-}} = \frac{1}{2}(8-6) = 1$ (1pt) = 2 x 0,5p

Le nombre de liaison $N_{O_2} > N_{O_2^-} \Rightarrow \ell_{(O_2)} < \ell_{(O_2^{2-})}$

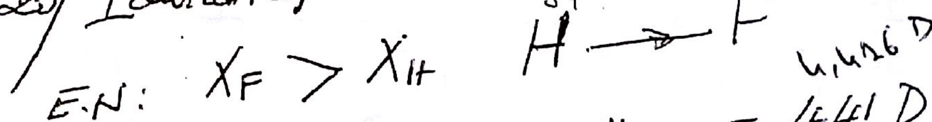
Exercice III : (2,5 pts)

1°/ Diagramme énergétique des O.M de HF :

H : $1s^1$; F : $2s^2 2p^5$



2°/ Pourcentage du caractère ionique $\mathcal{I}$:



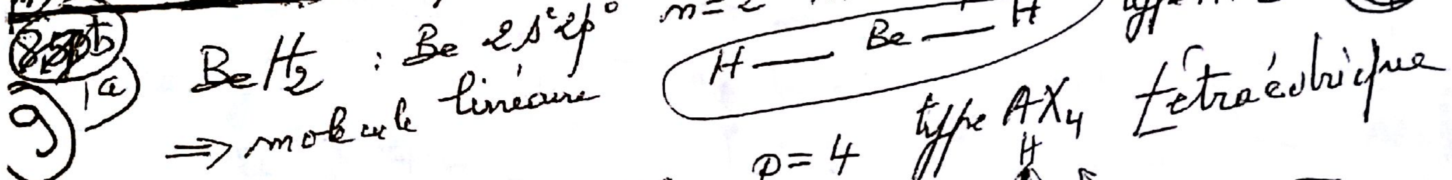
E.N : $\chi_F > \chi_H$

$\mathcal{I} = \frac{\mu_{HF}}{\mu_{(H^+F^-)}} \times 100$ $\mu_{HF} = 4,41\,D$ (4,426 D) (1pt) = 2 x 0,5 pt

$\mathcal{I} = 41\,\%$ ($\mathcal{I} = 42,44\%$) $\Rightarrow$ liaison covalente polaire.

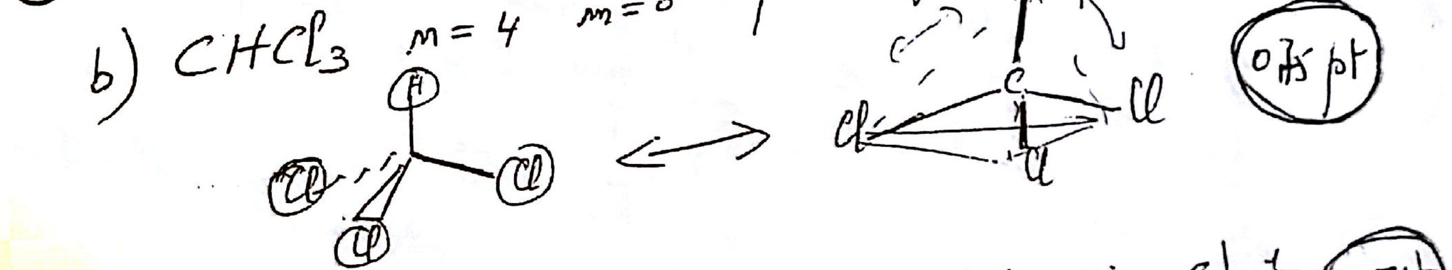
Exercice IV : (9) 1°/ Géométrie moléculaire _ théorie de Gillespie (AX_nE_m)

a) BeH_2 : Be $2s^2 2p^0$ n = 2 m = 0 p = 2 type AX_2 (0,75 pt)



$\Rightarrow$ molécule linéaire

b) $CHCl_3$ n = 4 m = 0 p = 4 type AX_4 tétraédrique (0,75 pt)



* BeH_2 : linéaire $\Rightarrow$ Be : hybridé en sp^1. (0,5 pt)

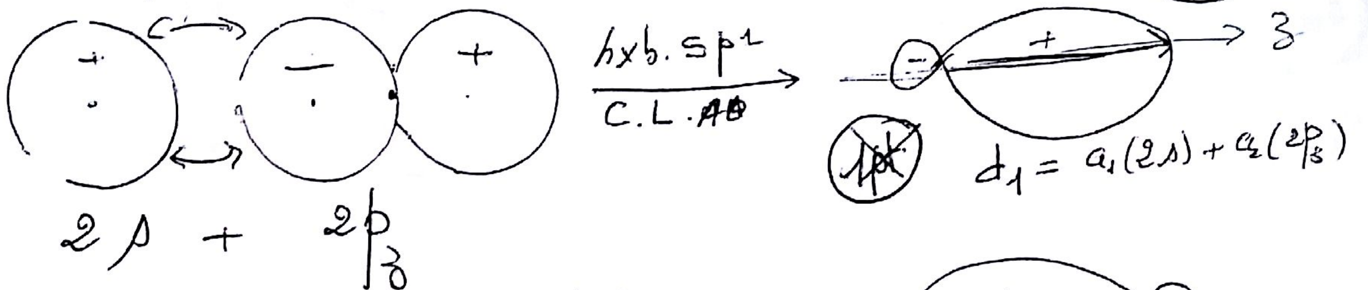
2°/ Théorie d'hybridation

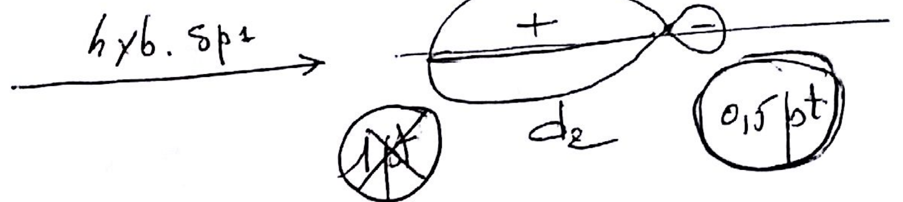
Be : hybridé en sp^1

$Be : 2s^2\, 2p_z^1\, 2p_y\, 2p_x \xrightarrow[sp1]{Hyb.} (d_1), (d_2)$: 2 O.A hybrides sp1

* Chaque O.A hybride Sp1 est une Combinaison linéaire des O A 2s et $2p_z$

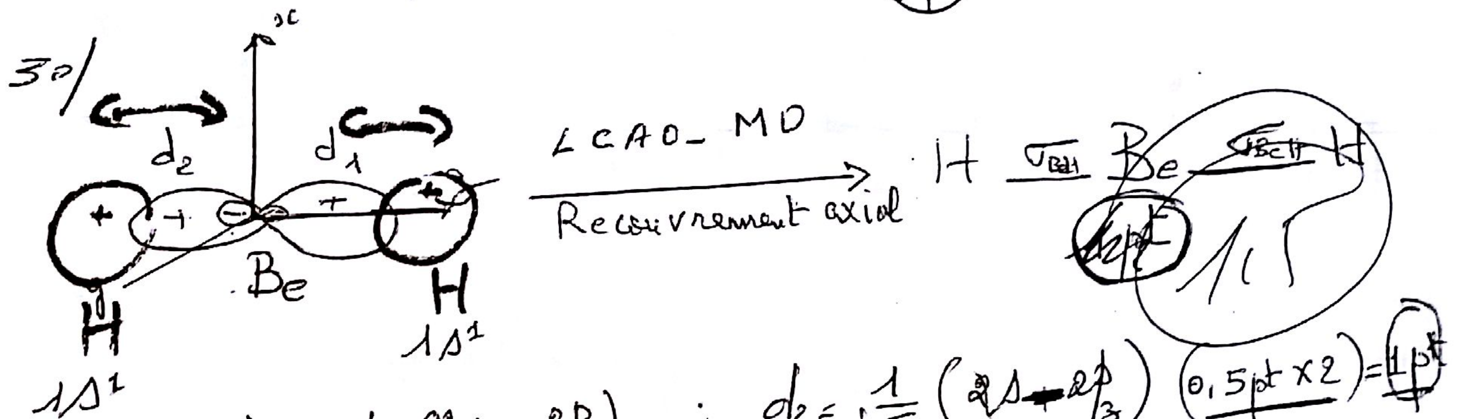
(0,5 pt)





$2s - 2p_z$

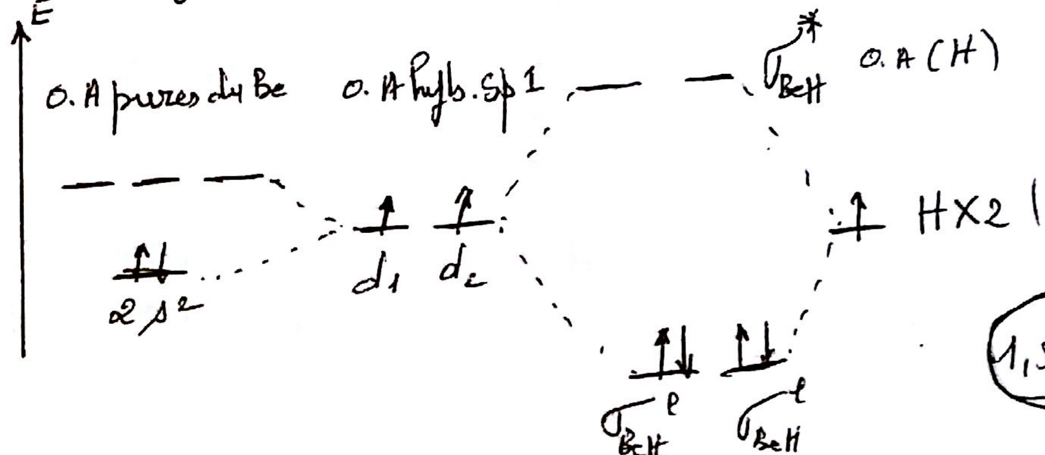
3°/



(0,5 pt x 2) = 1 pt

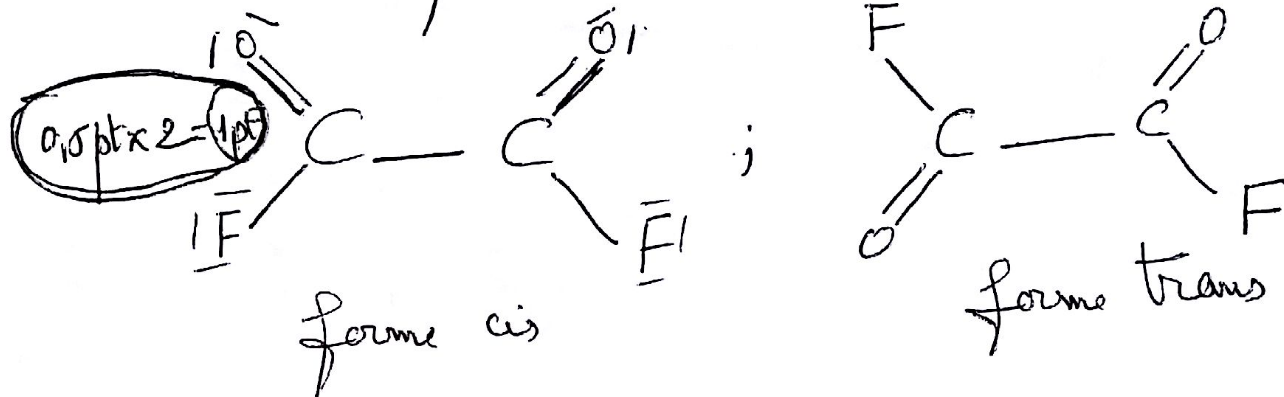
4°) $d_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s + 2p_z)$; $d_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(2s - 2p_z)$

5°) Diagramme énergétique des OM du BeH_2

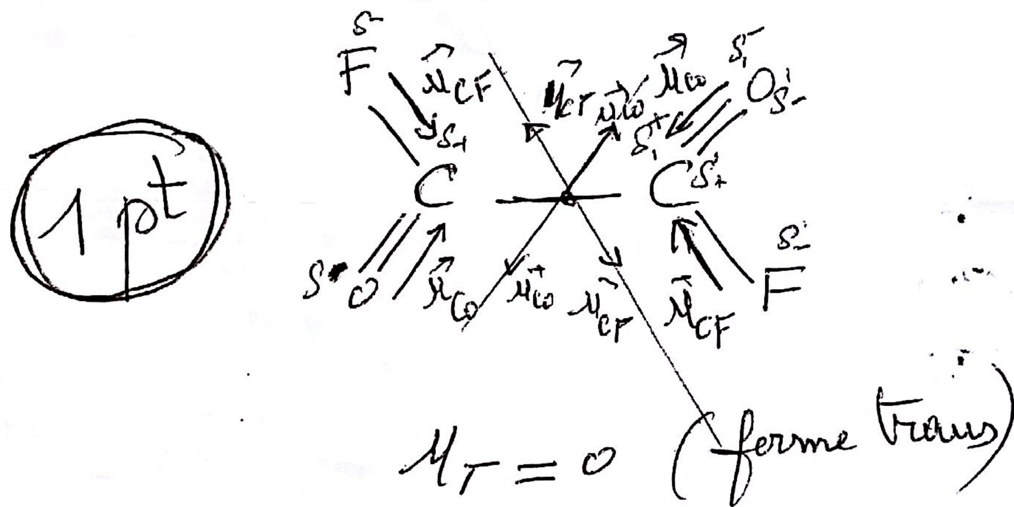


(1,5 pts)

5°/ $C_2O_2F_2$ molécule plane donc les 2C sont hybridés en sp^2 et $\alpha = 120°$.



E.N : $X_O > X_C$ et $X_F > X_C$



$\mu_T = 0$ (forme trans)

d'examen Mai 2001 , 21 .

Université Mohammed V - Agdal
FACULTE DES SCIENCES
Rabat

EXAMENS

Centre * :

Salle ou amphithéâtre n° :

Date :

NOM : ....

Prénom : ....A4........................

Né(e) le: .... à ....

............année du ....cycle de : ....

Epreuve de : ....

Numéro d'examen
NOTE

IMPORTANT : Sous peine d'annulation de sa copie, le(la) candidat(e) ne doit omettre aucun des renseignements demandés ci-dessus et doit signer lisiblement à la fin de sa composition.

EX. I (4,5)	1°) 0,75 ; 0,75 ; 0,75 ; 0,75 — 2°) 0,5 ; 0,5 ; 0,5
EX. II (4)	1°) 1 ; 1 ; 0,5 — 2°) 0,5 — 3°) 1
EX. III (2,5)	1°) 1,5 — 2°) 0,5 ; 0,5
EX. IV (9)	1°) a) 0,75 ; b) 0,75 ; hyp. 0,5 — 2°) 0,5 ; 0,5 — 3°) 1,5 — 4°) 0,5 ; 0,5 — 5°) 1,5 — 6°) 0,5 ; 0,5 ; 1

* Préciser : Faculté-siège1, Annexe I, Annexe II, Annexe III.

Université Mohammed V- Agdal
Faculté des Sciences-Rabat
Département de chimie

Année universitaire 2010-2011

Filières SMPC
Module : Chimie générale 1
Elément 2 : Liaison chimique

Contrôle final
(Durée 1 h 30 mn)

I-1°) Donner le diagramme énergétique des O.M de la molécule B_2.
2°) Donner la structure électronique de la molécule B_2.
3°) Préciser la nature de la liaison dans B_2.
4°) Préciser les propriétés magnétiques de B_2.
5°) Comparer la stabilité de B_2 et B_2^+ Justifier votre réponse.
Donnée : B(Z=5)

II- 1°) Construire le diagramme énergétique des O.M de la molécule BO.
2°) Donner les structures électroniques des espèces chimiques BO et BO^+.
3°) Comparer la stabilité de BO et BO^+. Justifier votre réponse.
Données : B(Z=5) , O(Z=8).

III- 1°) A l'aide de la théorie de Gillespie, préciser la géométrie des molécules suivantes : CH_4, NH_3 et H_2O.
2°) Préciser les états d'hybridation des atomes C, N et O dans ces molécules.
3°) Les angles de liaison dans les molécules CH_4, NH_3 et H_2O sont respectivement 109° et 107° et 105°. Expliquer cette différence des angles dans ces molécules.
4°) Donner le diagramme énergétique des O.M de la molécule CH_4.
Données : C(Z=6), N(Z=7), O(Z=8).

IV- On considère la molécule organique suivante : CH_3-CH=CH-CN.
1°) Donner une forme géométrique de cette molécule en précisant les valeurs des angles de liaison.
2°) Préciser les états d'hybridation des atomes de carbone de cette molécule.
3°) Entourer dans la molécule les atomes qui se trouvent dans le même plan.

Université Mohammed V – Agdal
FACULTE DES SCIENCES
RABAT

Code : ....

FACULTE DES SCIENCES

....

Salle / Amphi. : ....

Date : ....



NOM : ....
Prénom : ....
Né(e) le : ...../....../......... à ....
Filière :...................... Semestre : ....
Epreuve de : ....

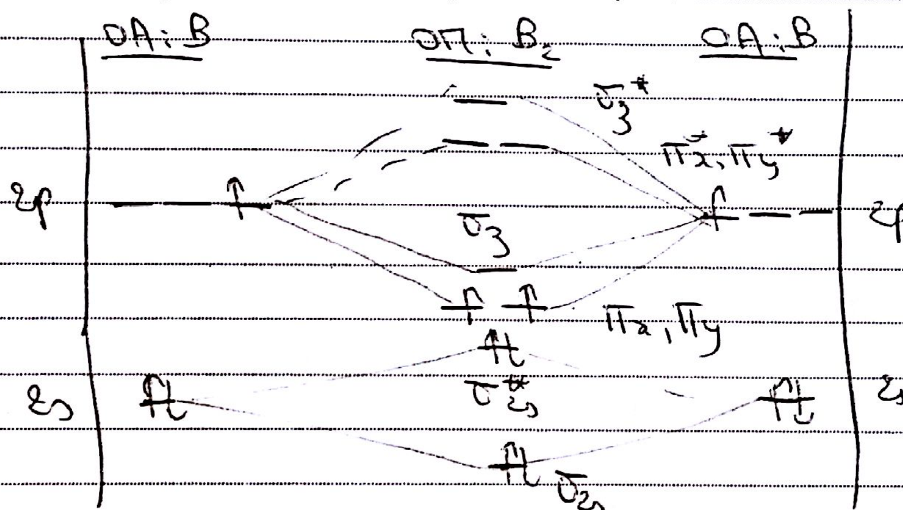
N° de table
....

NOTE

IMPORTANT : Sous peine d'annulation de sa copie, l'étudiant(e) ne doit omettre aucun des renseignements demandés ci-dessus et doit signer lisiblement à la fin de sa composition
(S2 S4 S6) CF

corrigé du contrôle final de Liaison chimique
2010_2011.

I_ 1) Diagramme énergétique des OM de B_2 :
B_2 : molécule de type A_2, $Z(B) = 5 < 7 \Rightarrow$ diagramme énergétique avec interaction $\Rightarrow \pi_x, \pi_y$ plus stable que σ_3
$B(Z=5)$ $1s^2 \underline{2s^2 2p^1}$ 4 OA de val ($2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z$), 3 é val
4 OA + 4 OA ⟶ 8 OM
3 é + 3 é ⟶ 6 é.



2°) structure électronique des OM de B_2 :
$(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x, \pi_y)^2$

3°) $:B\cdot$ $\cdot B:$ ⟶ $|B - B|$ $i = \frac{1}{2}(4-2) = 1$

nature de la liaison dans B_2 : liaison covalente pure de type σ.

4°) La molécule de B_2 est ~~dia~~ paramagnétique, car elle possède 2 électrons impairs $\Sigma m_s = 2\left(\frac{1}{2}\right) = 1 \neq 0$

2012

5°) Comparaison de la stabilité de B_2 et B_2^+ :

S.e : B_2^+ : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x, \pi_y)^1$
on arrache 1 ē.

$i(B_2) = \frac{1}{2}(4-2) = 1$ liaison σ

$i(B_2^+) = \frac{1}{2}(3-2) = \frac{1}{2} = 0{,}5$ liaison.

$i(B_2^+) < i(B_2) \Rightarrow B_2$ est plus stable que B_2^+.

II – Diagramme énergétique des OM de BO

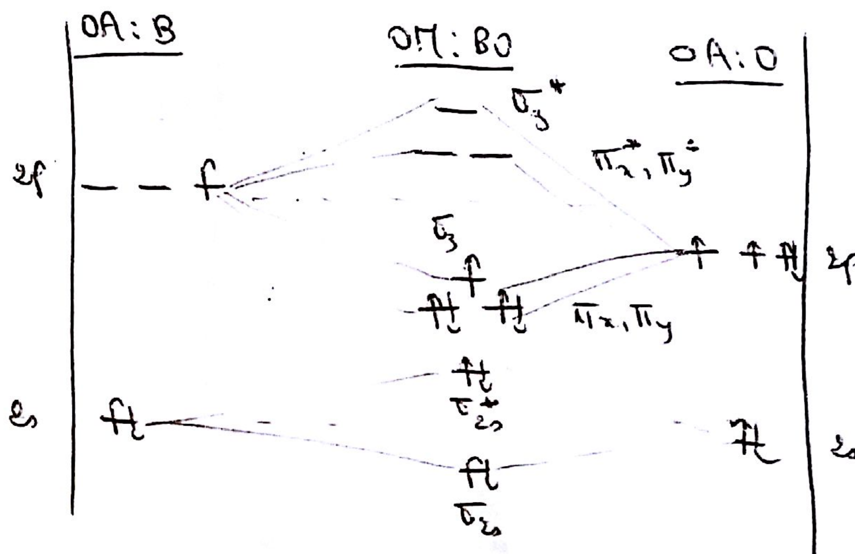
1°) BO est une molécule de type AB, $\chi(B) < \chi(O)$

⇒ Diagramme énergétique asymétrique avec interaction s-p

$E_O(2s, 2p) < E_B(2s, 2p)$ et π_x, π_y plus stable que σ_z.

B (Z=5) $1s^2 2s^2 2p^1$ 4 OA de valence $(2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z)$, 3 ē val

O (Z=8) $1s^2 2s^2 2p^4$ 4 OA - - - - - - - , 6 ē val



$\begin{cases} 4\,O + 4\,OA \rightarrow 8\,OM \\ 3\,ē + 6\,ē \rightarrow 9\,ē \end{cases}$

2°) S.e. des OM de BO : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x, \pi_y)^4 (\sigma_z)^1$

" " " BO^+ : $(\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_x, \pi_y)^4$

3°) Stabilité de BO et BO^+.

$i(BO) = \frac{1}{2}(7-2) = \frac{5}{2} = 2{,}5$

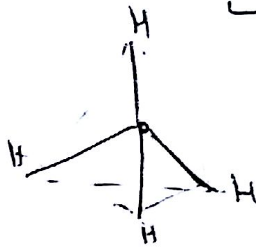
$i(BO^+) = \frac{1}{2}(6-2) = \frac{4}{2} = 2 \Rightarrow i(BO) > i(BO^+)$

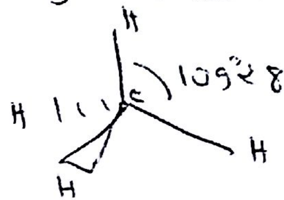
⇒ BO est plus stable que BO^+

III - 1°) CH_4 H — C — H (avec H en haut et en bas)

C est entouré de 4 atomes
$m + n = 4 + 0 = 4$

CH_4 est de type AX_4 : forme de base : tétraèdre
géométrie de la molécule : tétraèdre



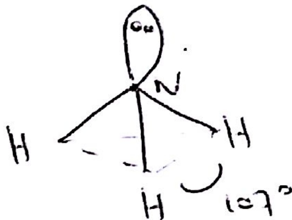


NH_3

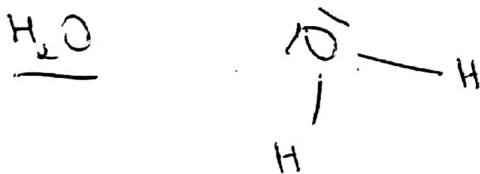


N est entouré de 3 atomes et possède 1 doublet libre
$m + n = 3 + 1 = 4$

NH_3 est de la forme AX_3E_1 : forme de base : tétraèdre
géom. de la molé. pyramide



H_2O



O est entouré de 2 atomes et possède 2 doublets libres
$m + n = 2 + 2 = 4$

H_2O est de la forme AX_2E_2 ; forme de base : tétraèdre
géométrie de la molécule : forme en V

2°) C, N et O sont tous hybridés sp^3.
car $(m+n)C = 4$; $(m+n)N = 4$ et $(m+n)O = 4$

3°) CH_4, NH_3 et H_2O possèdent la même géométrie de base ~~les atom~~ l'atome central de chaque molécule est pris dans l'état d'hybridation sp^3. 4 OAH sont nécessaires au niveau de l'ch. at. L'angle prévu à ce type d'hybridation est de 109° 28'. Or seule le CH_4 qui est conforme à cette prévision, car les 4 OAH forment 4 liaisons σ identiques. Dans NH_3, 3 OAH forment les 3 liaisons σ, la 4ème est occupée par le DL de N, ce dernier est plus volumineux qu'un D. Liant. ce qui entraîne un resserrement de la molécule.

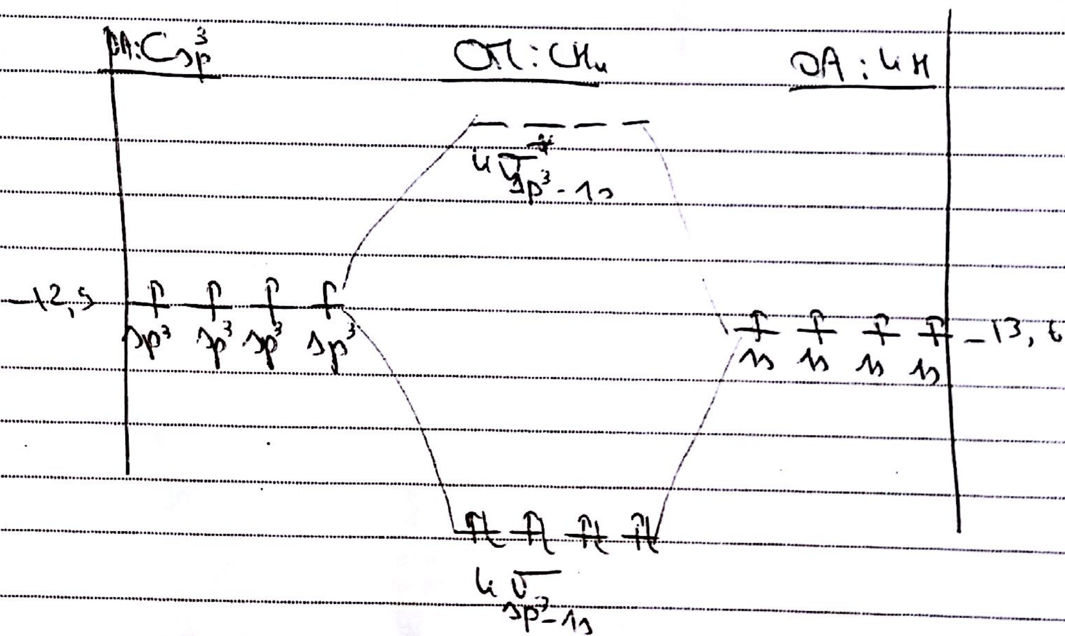
dans H_2O, 2 OAH forment les 2 liaisons σ, les 2 autres sont occupées par les 2 D. libres de O. D'où un resserrement plus important

4°) Diagramme énergétique des OM de CH_4 :

C(Z=6) $1s^2 2s^2 2p^2$ $\xrightarrow{activ.}$ $1s^2 2s^1 2p^3$ $\xrightarrow[sp^3]{hyb}$ $1s^2 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1 (sp^3)^1$

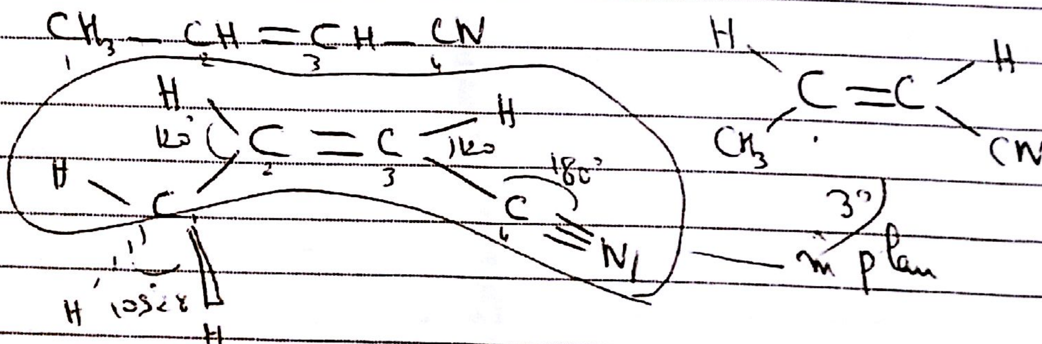
C_{sp^3} : sp^3 sp^3 sp^3 sp^3

4H : 1s 1s 1s 1s — 4 liaisons σ_{sp^3-1s}



IV

1°) $CH_3 - CH = CH - CN$



2°) C_1 entouré de 4 atomes ⟶ sp^3 — 109°

C_2 " " 3 " ⟶ sp^2

C_3 " " " ⟶ sp^2 — 120°

C_4 " " 2 " ⟶ sp — 180°

2012

Scanned by CamScanner